

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-200288

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/58	A	8017-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 4 A	9042-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-167136	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)6月25日	(72)発明者	白石 英市 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒触媒研究所内
(31)優先権主張番号	特願平3-234724	(72)発明者	馬場 英幸 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒触媒研究所内
(32)優先日	平3(1991)9月13日	(72)発明者	土谷 一雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒触媒研究所内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒およびこれを用いてなる浄化システム

(57)【要約】

【目的】 ロジウムを使用せず、極めて少量でCO、HC及びNOxの三成分を同時に除去できる排気ガス浄化用触媒を提供する。

【構成】 触媒1リットルに対して、パラジウム0.5～3.0g、アルカリ土類金属酸化物0.1～5.0g、セリウム酸化物1.0～1.50g、ジルコニウム酸化物0.1～5.0g、チタン酸化物1.1～5.0gおよびケイ素酸化物0.05～5.0gよりなる触媒活性成分、および活性アルミナ1.0～3.00gよりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる内燃機関の排気ガスから一酸化炭素、炭化水素類および窒素酸化物を同時に除去するための排気ガス浄化用触媒である。

【効果】 エンジン排気ガスがリッチな状態でのNOx浄化能、及び燃料ガス組成が化学量論比近傍でのCO、HC及びNOx浄化能を著しく向上できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒1リットルに対して、パラジウム0.5～30g、アルカリ土類金属酸化物0.1～50g、セリウム酸化物10～150g、ジルコニウム酸化物0.1～50g、チタン酸化物1～150gおよびケイ素酸化物0.05～50gよりなる触媒活性成分、および活性アルミナ10～300gよりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる内燃機関の排気ガスから一酸化炭素、炭化水素類および窒素酸化物を同時に除去するための排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 該セリウム酸化物と該ジルコニウム酸化物とは、少なくとも一部が複合物または固溶体として存在してなる請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 該セリウム酸化物と該ジルコニウム酸化物の比(酸化物換算重量比)が100:2～100:60である請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 該セリウム酸化物と該ジルコニウム酸化物との少なくとも一部が複合物または固溶体は、900℃の温度で空気中で10時間焼成した後に、その結晶粒径が2500Å以下である請求項2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 該セリウム酸化物と該ジルコニウム酸化物との少なくとも一部が複合物または固溶体は、900℃の温度で空気中で10時間焼成した後に、500℃で30分間の水素還元後の400℃での酸素消費量が、該セリウム酸化物1g当り 5×10^{-5} モル(O₂換算)以上である請求項2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 排気ガス流入側の触媒として請求項1～5のいずれかに記載の触媒を、また排気ガス流出側の触媒として(a)ロジウムおよび白金または(b)ロジウム、白金およびパラジウムよりなる触媒活性成分および耐火性無機酸化物よりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる触媒を配置してなる排気ガス浄化システム。

【請求項7】 排気ガス流入側の触媒として(a)ロジウムおよび白金または(b)ロジウム、白金およびパラジウムよりなる触媒活性成分および耐火性無機酸化物よりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる触媒を、また排気ガス流出側の触媒として請求項1～5のいずれかに記載の触媒を配置してなる排気ガス浄化システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒および排気ガス浄化システムに関するものである。詳しく述べると、本発明は、自動車などの内燃機関からの排気ガス中に含まれる有害成分である一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物(NOx)を同時に除去する排気ガス浄化用触媒および排気ガス浄化システムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】内燃機関から排出される排気ガス中の有害成分を除去する排気ガス浄化用触媒に関して種々ものが提案されている。

【0003】従来のパラジウム触媒は高い耐熱性を有していることやエンジン排気ガスの酸化雰囲気(いわゆるリーニ; 空気/燃料(A/F)が空気側大)におけるCO、HCの高い浄化能力を有することは、一般に知られていた。一方、問題点として、エンジン排気ガスが還元雰囲気(いわゆるリッチ; 空気/燃料(A/F)が燃料側大)の場合、NOx浄化能力が低いことが挙げられる。

そのためリーニ側での使用、例えば、いわゆる酸化触媒として使用、または高いNOx浄化能力を有するロジウムを上記パラジウムと組み合わせ、CO、HCおよびNOxを同時に浄化する三元触媒として用いられる。

【0004】しかしながら、ロジウムは、非常に高価であるために、触媒成分中の使用量の減少、または使用しないことが望まれているが、高いNOx浄化能力を有するという特徴を有するために、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物(NOx)を同時に除去する排気ガス浄化用触媒の成分としては、必須成分として不可欠である。

【0005】そこで、パラジウム触媒をCO、HCおよびNOxを同時に浄化する三元触媒として用いることについて、下記のごく種々の触媒が開示されている。例えば、アルミナ上にパラジウムを担持した後、さらにチタン酸化物を担持する触媒(特開平3-169342号公報)、またアルミナ上にパラジウム、ランタン酸化物、およびチタン酸化物を担持する触媒(特開平3-169344号公報)である。

【0006】しかし、これらの触媒は、ライトオフ性能およびエンジン排気ガスがリッチ側でのNOx浄化能力が十分でない等の実用上の種々の問題点を有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、新規な排気ガス浄化用触媒および排気ガス浄化システムを提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、ロジウムを使用することなく、かつ従来の用いていた触媒系より高い触媒性能を発揮させ、従来より極めて少量でCO、HCおよびNOxの三成分を同時に除去することができる排気ガス浄化用触媒および排気ガス浄化システムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記諸目的を解決するために鋭意研究した結果、パラジウム、アルカリ土類金属酸化物、セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物、チタン酸化物およびケイ素酸化物よりなる触媒活性成分、および活性アルミナよりなる混合物をモノリ

ス構造担体に担持することにより、従来のロジウムを含有する三元触媒に相当する触媒性能を有するだけでなく、パラジウム系の触媒の問題点である排気ガスのリッチ側での NOx 浄化性能を向上させることができるのみならず、ストイキオメトリ（燃料を完全に燃焼しうる空気量とその燃料量との比をいい、またこの時の λ/ϕ の値を中心としてリッチ、リーンを規定する）近傍での触媒性能を向上させることができる触媒を見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明の諸目的は、触媒1リットルに対して、パラジウム0.5～30g、アルカリ土類金属酸化物0.1～50g、セリウム酸化物10～150g、ジルコニウム酸化物0.1～50g、チタン酸化物1～150gおよびケイ素酸化物0.05～50gよりなる触媒活性成分、および活性アルミナ10～300gよりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる内燃機関の排気ガスから一酸化炭素、炭化水素類および窒素酸化物を同時に除去するための排気ガス浄化用触媒により達成される。

【0011】本発明の他の諸目的は、排気ガス流入側の触媒として触媒1リットルに対して、パラジウム0.5～30g、アルカリ土類金属酸化物0.1～50g、セリウム酸化物10～150g、ジルコニウム酸化物0.1～50g、チタン酸化物1～150gおよびケイ素酸化物0.05～50gよりなる触媒活性成分および活性アルミナ10～300gよりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる触媒を、また排気ガス流出側の触媒として（a）ロジウムおよび白金または（b）ロジウム、白金およびパラジウムよりなる触媒活性成分および耐火性無機酸化物よりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる触媒を配置してなる排気ガス浄化システムによっても達成される。

【0012】本発明の他の諸目的は、排気ガス流入側の触媒として、（a）ロジウムおよび白金または（b）ロジウム、白金およびパラジウムよりなる触媒活性成分および耐火性無機酸化物よりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる触媒を、また排気ガス流出側の触媒として、触媒1リットルに対して、パラジウム0.5～30g、アルカリ土類金属酸化物0.1～50g、セリウム酸化物10～150g、ジルコニウム酸化物0.1～50g、チタン酸化物1～150gおよびケイ素酸化物0.05～50gよりなる触媒活性成分および活性アルミナ10～300gよりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる触媒を配置してなる排気ガス浄化システムによっても達成される。

【0013】

【作用】以下、本発明を詳しく説明する。

【0014】まず、本発明に係るパラジウムの使用量は、触媒の使用条件によって異なるが、通常触媒1リットル当たり0.5～30g、好ましくは0.5～25gで

ある。パラジウムの量が0.5g未満である場合は、浄化能が低く、また、30gを越える場合は、添加量に見合う性能の向上は見られないものである。

【0015】パラジウムの担持される位置は、その使用量および使用条件により異なるが、ジルコニウム酸化物、セリウム酸化物、チタン酸化物、ケイ素酸化物または活性アルミナに単独に、またはまたがって担持されてなる。

【0016】次に、アルカリ土類金属としては、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが挙げられるが、特にカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。また、該アルカリ土類金属の形態体としては、酸化物、有機塩、および無機塩のいずれでもよく、特に限定されるものではない。例えば、酢酸バリウム、シュウ酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウムなどがあり、その状態については、水溶液、ゲル状物、懸濁状物および固体のいずれであってもよい。

【0017】本発明に係るアルカリ土類金属酸化物の使用量は、触媒1リットル当たり0.1～50g、好ましくは0.5～40gである。アルカリ土類金属酸化物の量が、0.1g未満である場合は、浄化能が低く、また、50gを越える場合は、添加量に見合う性能の向上は見られないものである。

【0018】アルカリ土類金属酸化物は、セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物またはそれらの混合物あるいは固溶体、チタン酸化物、ケイ素酸化物、または活性アルミナのいずれに担持されてもよい。また、調製方法は、特に限定されない。

【0019】アルカリ土類金属酸化物とパラジウムの関係は、それらの重量比（アルカリ土類金属酸化物/パラジウム）で、1:100～150:1、好ましくは、1:100～100:1である。1:100よりアルカリ土類金属酸化物の量が少なくなると、三元性能が悪くなり、特に、 NOx 浄化率が劣り、150:1よりアルカリ土類金属酸化物の量が多くなると NOx に対する添加効果は向上するが、その他の酸化物等の担持量および触媒の強度の関係により、担持比率および担持量が制限される。

【0020】次に、セリウム酸化物としては、特に限定されるものではないが、酸化物のまま、または種々の水溶性の塩等を焼成することによりセリウム酸化物として用いることができる。

【0021】本発明に係るセリウム酸化物の使用量は、触媒1リットル当たり10～150g、特に20～140gが好ましく、10g未満である場合は、浄化能が低く、また、150gを越える場合は、それ以上加えても大きな効果は見られない。

【0022】本発明に使用されるセリウム酸化物源とし

5

ては、触媒中で二酸化セリウム(CeO_2)として存在するものであれば、出発物質は特に限定されない。例えば市販の CeO_2 、炭酸セリウム、水酸化セリウム等が使用可能である。また、セリウム塩の溶液、例えば硝酸セリウム溶液を活性アルミナに含浸担持させてよい。

【0023】水不溶性セリウム化合物としては、酸化セリウム、水酸化セリウム、炭酸セリウム等が挙げられる。この水不溶性セリウム化合物は、微粉末状で使用される。

【0024】ジルコニウム酸化物としては、特に限定されるものではないが、酸化物のまま、または種々の水溶性の塩等を焼成することによりジルコニウム酸化物として用いることができる。

【0025】本発明に係るジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1リットル当たり0.1～50g、特に1～50gが好ましく、0.1g未満である場合は、効果が少なく、50gを超える場合は、浄化性能が低下する。

【0026】また、本発明に係るモリス構造担体に担持されてなるセリウム酸化物とジルコニウム酸化物は、少なくともその1部が複合物または固溶体として存在してなることが好ましい。さらに好ましくは、このセリウム酸化物とジルコニウム酸化物の比(酸化物換算重量比)が100:2～100:60であり、好ましくは、100:4～100:40である。この比が100:2よりセリウム酸化物が多くなる場合、または100:60よりジルコニウム酸化物が多くなる場合には触媒性能が低くなる傾向となるものである。

【0027】セリウム酸化物とジルコニウム酸化物の複合物または固溶体の調製方法を以下に示すが、これらの酸化物の少なくとも1部が複合物または固溶体として存在してなるものであれば、特に限定されることはないが、上記の比の範囲内にあることが好ましい。

【0028】(1)水に溶解性のあるセリウム塩とジルコニウム塩の水溶液を混合し、乾燥、焼成する方法、(2)セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とを固相反応させる方法、(3)セリウム酸化物をジルコニウム塩の水溶液に浸し、乾燥、焼成する方法、(4)チタン酸化物、ケイ素酸化物または活性アルミナの少なくとも1種にセリウム塩およびジルコニウム塩の水溶液を含浸し、乾燥、焼成する方法、または(5)モリス構造担体にチタン酸化物、ケイ素酸化物および/または活性アルミナ等を被覆した後、セリウム塩、ジルコニウム塩の水溶液を含浸し、乾燥、焼成する方法等が挙げられるが、上記以外に適宜、触媒調製の過程で種々変更することもできる。

【0029】本発明で使用するセリウム酸化物は、空气中で900℃、10時間の焼成後に、その結晶子径が250オングストローム以下であることが好ましく、この範囲のセリウム酸化物は、熱安定性を有し、触媒の耐

6

久性を向上させるものである。また、結晶子径が250オングストロームを超える場合は、熱安定性が劣り好ましくないものである。この結晶子径の測定は、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物が、少なくとも1部が複合物または固溶体である粉体を調製後または場合によっては触媒調製後に、空气中で900℃、10時間の焼成後、X線回折法により得られたX線回折チャートの半値幅により、計算で測定し求めた。

【0030】また、少なくとも1部が複合物または固溶体であるセリウム酸化物とジルコニウム酸化物は、空气中で900℃、10時間の焼成後に、500℃で30分間の水素還元後の400℃での酸素消費量が、セリウム酸化物1g当り、 5×10^{-5} モル(O_2 換算)以上であることが好ましい。酸素消費量が、セリウム酸化物1g当り、 5×10^{-5} モル(O_2 換算)未満である場合は、触媒の耐久性が低いものである。

【0031】酸素消費量の測定は、通常の流通系パルス型反応装置を用いて行った。少なくとも1部が複合物または固溶体であるセリウム酸化物とジルコニウム酸化物を、空气中で900℃、10時間の焼成後、該反応装置に所定量の粉体を充填し、次いで、不活性ガスを通した後、500℃で水素で30分間還元した後、再度不活性ガスを通過させ、400℃まで降温し、酸素のバブルを通過させ、その時の酸素の消費量を測定し、セリウム酸化物1g当りの酸素消費量を求めた。

【0032】次に、本発明に係るチタン酸化物としては、特に限定されるものではなく、酸化物のまま、または水不溶性もしくは水溶性の塩等を焼成することによりチタン酸化物として用いることができる。

【0033】さらに、チタン酸化物とケイ素、ジルコニウム、セリウム、アルカル土類金属酸化物、アルミニウムより選ばれた少なくとも1種の酸化物で二元系、多元系を形成したものをを用いることができる。

【0034】本発明に係るチタン酸化物の使用量は、触媒1リットル当たり1～150g、特に5～100gが好ましく、1g未満である場合は、効果が少なく、150gを超える場合は、これ以上使用してもそれに見合う効果が見られないものである。

【0035】該チタン酸化物を用いる方法としては、例えば、(1)チタン酸化物自体を他の触媒活性成分と混合する方法、(2)活性アルミナ上にチタンの水性液を用いて含浸担持する方法、(3)セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物に一方もしくは双方、またはその複合物にチタンの水性液を用いて含浸担持する方法、(4)チタンの水性液とアルカル土類金属酸化物の水性液と混合し、乾燥焼成し、混合物または複合酸化物とする方法などを用いることができる。

【0036】次に、本発明に係るケイ素酸化物としては、特に限定されるものではないが、例えば、酸化物ゾルまたは種々の水溶性塩等を焼成することにより、ケイ素

酸化物となるものを使用できる。この使用方法としては、上記の水溶性等をセリウム酸化物、ジルコニウム酸化物、チタン酸化物または活性アルミナに単独に、またはまたがって担持することができる。

【0037】本発明に係るケイ素酸化物の使用量は、触媒1リットル当り0.05～0.50g、特に0.1～3.0gが好ましく、0.05g未満である場合は、添加効果を得られず、また0.5gを超える場合は、添加量に見合う活性の向上が少ないものとなる。

【0038】本発明に係る活性アルミナの比表面積は10～400m²/g、好ましくは50～300m²/gである。その使用量は、触媒1リットル当り10～300g、好ましくは50～250gである。すなわち、10g未満である浄化性能が低く、一方、300gを超えると触媒の背圧が上昇し好ましくない。ここで、活性アルミナとは、その結晶形が、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 θ 等の不定形アルミナをいう。

【0039】次に、本発明に係る触媒を調製する方法としては、例えば(1)上記した触媒活性成分および活性アルミナを一括し、ボールミル等を用いて水性スラリーとし、モノリス構造担体に被覆し、その後乾燥し、必要により焼成して完成触媒とする方法、(2)活性アルミナを予めモノリス構造担体に被覆した後、水に溶解性のあるセリウム塩、ジルコニウム塩の水溶液に該モノリス構造担体を浸漬し、乾燥、焼成し、次いで残りの触媒活性成分を同様な手順で担持する方法、(3)上記の複合酸化物および各成分を担持した活性アルミナをボールミル等により水性スラリーとし、モノリス構造担体に被覆し、その後乾燥し、必要により焼成して完成触媒とする方法などがあるが、これらの方法は作業手順の便により適宜変更し使用される。

【0040】触媒1リットルに対する触媒活性成分の合計使用量は、50～400g、好ましくは100～350gである。50g未満である場合は、浄化性能が低く、400gを超える量を、該担体におけるモノリス構造担体に被覆した場合は、その背圧が上昇し好ましくないものである。

【0041】本発明に使用されるモノリス構造担体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、特にコーゼライト、ムライト、 α -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リチウム酸化物、アルミニウムチタネート、ベタライト、スボジメレン、アルミノシリケート、ケイ酸マグネシウムなどを材料とするハニカム担体が好ましく、中でもコーゼライト質のものがとくに内燃機関用として好ましい。その他、ステンレスまたはFe-Cr-Al合金などの如き酸化抵抗性の耐熱金属を用いて一体構造担体としたものも使用される。これらモノリス構造担体は、押出成型法や、シート状素子を巻き固める方法などで製造される。そのガス通過口(セル形状)の形状は、六角形、四角形、三角形また

はコルゲーション型のいずれであってもよい。セル密度(セル数/単位面積)は、150～600セル/平方インチであれば十分に使用可能で、好結果を与える。

【0042】前記触媒活性成分および活性アルミナよりなる混合物を被覆したモノリス構造担体は、乾燥後、200～800℃、好ましくは300～700℃の温度で、0.1～5時間、好ましくは0.2～3時間焼成されて完成触媒を得る。

【0043】このようにして得られる触媒は、コンバータに挿入されて、自動車等の内燃機関からの排気ガスの浄化に使用される。

【0044】また、本発明による触媒を排気ガス流入側の触媒として使用し、一方(a)ロジウムおよび白金または(b)ロジウム、白金およびパラジウムよりなる触媒活性成分および耐火性無機酸化物よりなる混合物をモノリス構造を有する担体に担持してなる触媒(以下「貴金属触媒」ともいう)を排気ガス流出側に配置して排気ガス浄化システムにしてもよい。

【0045】さらに、逆に(a)ロジウムおよび白金または(b)ロジウム、白金およびパラジウムよりなる触媒活性成分および耐火性無機酸化物よりなる混合物をモノリス構造を有する担体に担持してなる触媒を排気ガス流入側に、かつ前記本発明による触媒を排気ガス流出側に配置して排気ガス浄化システムにしてもよい。

【0046】上記排気ガス浄化システムにおける貴金属触媒で用いられる貴金属としては、(a)ロジウムおよび白金または(b)ロジウム、白金およびパラジウムであり、これらの使用量は触媒1リットル当り0.1～1.0g、好ましくは0.3～5gである。0.1g未満である場合は、浄化能が低く、1.0gを超える場合は、添加量に見合う効果が少ない。

【0047】貴金属触媒で用いられる耐火性無機酸化物としては、活性アルミナ、シリカ、チタニア、セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、鉄、コバルト、ニッケル等の添加物を金属、金属酸化物等の形態で加えることができる。これらの添加物のうち好ましくは活性アルミナ、セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物である。

【0048】使用される耐火性無機酸化物の量は、触媒1リットル当り10～350g、好ましくは20～250gである。

【0049】排気ガス流入側の触媒および排気ガス流出側の触媒に使用される一体構造担体としては、通常、排気ガス浄化用触媒に使用される一体構造担体であればいずれのものでもよく、例えばハニカム型、コルゲート型等の一体構造担体が用いられ、その材質は、耐火性を有するものであればいずれのものでも好ましく、例えばコーゼライト等の耐火性を有するセラミック製、フェライト系ステンレス等金属製の一体構造担体が用いられる。

【0050】排気ガス流入側の触媒と排気ガス流出側の触媒との体積比は100:1~1:100、好ましくは50:1~1:50である。100:1未満である場合および1:100を超える場合は、組み合わせによる性能向上は示されない。

【0051】排気ガス流入側の触媒と排気ガス流出側の触媒は、同一の触媒コンバータ内に設置することができるし、また排気管の形状、触媒の形状などにより適宜、各々分離して設置することもできる。

【0052】排気ガス流入側の触媒および排気ガス流出側の触媒とも各々1個である必要はなく、排気管の形状、触媒の設置する場所、排気ガスの背圧の上昇等に支障がない限り、排気ガス流入側の触媒および排気ガス流出側の触媒とも各々複数個の触媒に分割して使用することもできる。

【0053】

【実施例】以下に実施例により具体的に説明するが、本発明の趣旨に反しない限り、これらの実施例に限定されるものでない。

【0054】実施例1

市販のセリウム酸化物(CeO_2 、比表面積 $149\text{m}^2/\text{g}$)にオキシ硝酸ジルコニル水溶液を $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ の比で10/1(CeO_2 と ZrO_2 の合計が100g)となるように混合し、乾燥後、500℃で1時間焼成して100gの粉末($\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$)を得た。

【0055】上記粉末とチタン酸化物(比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$)、100g、活性アルミナ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $155\text{m}^2/\text{g}$)96g、シリカ換算で4g含有するシリカゾル水溶液、パラジウム4g含有する硝酸パラジウム水溶液および酢酸バリウム16.7gを加え、ボールミルで湿式粉砕して水溶性スラリーを調整した。このスラリーに、断面積1インチ平方当り400個のセルを有するコーゼライト製モノリス担体(外径33mm×長さ76mm)を浸漬し、取り出した後、セル内の過剰スラリーを圧縮空気で吹き飛ばした後、乾燥、焼成し、完成触媒を得た。

【0056】実施例2

実施例1において、チタン酸化物および活性アルミナの量を、チタン酸化物は20g、活性アルミナは176gに変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0057】実施例3

実施例1において、チタン酸化物および活性アルミナの量を、チタン酸化物は180g、活性アルミナは16gに変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0058】実施例4

実施例1において、チタン酸化物(比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$)を、チタン酸化物(比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$)に変え

た以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0059】実施例5

実施例1において、シリカおよび活性アルミナの量を、シリカは60g、活性アルミナは36gに変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0060】実施例6

実施例1において、シリカおよび活性アルミナの量を、シリカは0.4g、活性アルミナは99.6gに変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0061】実施例7

実施例1において、酢酸バリウム16.7gを133.6gに変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0062】実施例8

実施例1において、酢酸バリウム16.7gを0.83gに変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0063】実施例9

実施例1において、酢酸バリウム16.7gを酢酸カルシウム28.2gに変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0064】実施例10

実施例1において、酢酸バリウム16.7gを酢酸ストロンチウム19.8gに変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0065】実施例11

実施例1において、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ の比を10/1(CeO_2 と ZrO_2 の合計が30g)に変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0066】実施例12

実施例1において、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ の比を10/1(CeO_2 と ZrO_2 の合計が160g)に変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0067】実施例13

実施例1において、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ の比を10/3(CeO_2 と ZrO_2 の合計が100g)に変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0068】実施例14

実施例1において、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ の比を25/1(CeO_2 と ZrO_2 の合計が100g)に変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0069】実施例15

実施例1において、酢酸バリウム16.7gを酢酸マグネシウム35.3gに変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0070】実施例16

実施例1において、パラジウム4g含有する硝酸パラジウム水溶液をパラジウム2g含有する硝酸パラジウム水溶液に変更する以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0071】実施例17

実施例1において、パラジウム4g含有する硝酸パラジウム水溶液をパラジウム16g含有する硝酸パラジウム水溶液に変更する以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0072】実施例18

実施例1において、パラジウム4g含有する硝酸パラジウム水溶液をパラジウム40g含有する硝酸パラジウム水溶液に変更する以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0073】実施例19

実施例1において、 CeO_2 / ZrO_2 の比を10/1 (CeO_2 と ZrO_2 の合計が260g) に変えた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0074】比較例1

実施例1において、酢酸バリウムを除いた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0075】比較例2

実施例1において、チタン酸化物を除いた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0076】比較例3

実施例1において、シリカを除いた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0077】比較例4

実施例1において、オキシ硝酸ジルコニルを除いた以外は、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0078】比較例5

パラジウムを2.25g含有する硝酸パラジウム水溶液とロジウムを0.22g含有する硝酸ロジウム水溶液の混合溶液を実施例1で用いた活性アルミナ200gに含浸、乾燥、焼成して得られた粉体と実施例1で用いたセリウム酸化物100gをボールミルで湿式粉砕後、実施例1と同様にして完成触媒を得た。

【0079】比較例6

白金を2.25g含有するジニトロジアミン白金水溶液とロジウムを0.22g含有する硝酸ロジウム水溶液を混合した溶液に実施例1で用いた活性アルミナ200gを含浸担持した粉体と実施例1で用いたセリウム酸化物100gをボールミルで湿式粉砕後、実施例1と同様にして、完成触媒を得た。

【0080】このようにして得られた実施例と比較例の触媒の1リットル当りの各触媒成分の担持量を表1に示した。

【0081】

【表1】

	貴金属 ¹⁾	アルカリ土類 金属酸化物 ¹⁾	チタン ¹⁾ 酸化物	シリカ ¹⁾	CeO ₂ /ZrO ₂ ²⁾	CeO ₂ と ¹⁾ ZrO ₂ 合計
実施例 1	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 2	Pd: 2.0	BaO: 5.0	10	2	10/1	50
実施例 3	Pd: 2.0	BaO: 5.0	90	2	10/1	50
実施例 4	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 5	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	30	10/1	50
実施例 6	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	0.2	10/1	50
実施例 7	Pd: 2.0	BaO: 40.0	50	2	10/1	50
実施例 8	Pd: 2.0	BaO: 0.25	50	2	10/1	50
実施例 9	Pd: 2.0	CaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 10	Pd: 2.0	SrO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 11	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 12	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	15
実施例 13	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/3	80
実施例 14	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	25/1	50
実施例 15	Pd: 2.0	MgO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 16	Pd: 1.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 17	Pd: 8.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 18	Pd: 20.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 19	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	130
比較例 1	Pd: 2.0	—	50	2	10/1	50
比較例 2	Pd: 2.0	BaO: 5.0	—	2	10/1	50
比較例 3	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	—	10/1	50
比較例 4	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/—	50
比較例 5	Pt: 1.125 Rh: 0.11	—	—	—	10/—	50
比較例 6	Pt: 1.125 Rh: 0.11	—	—	—	10/—	50

注1) g/リットル、触媒1リットル当たりの担持量

注2) 酸化物の重量比

【0082】実施例20

次に、実施例1～19までの触媒と、比較例1～5までの触媒のエンジン耐久走行後の触媒活性を調べた。

【0083】市販の電子制御方式のエンジン（8気筒4400cc）を使用し、各触媒を充填したマルチコンバーターをエンジンの排気系に連結して耐久テストを行った。エンジンは、定常運転60秒、減速6秒（減速時に燃料がカットされて、触媒は、高温酸化雰囲気下の厳しい条件にさらされる。）というモード運転で運転し触媒入口ガス温度が定常運転時900℃となる条件で50時間触媒をエージングした。

40* 【0084】エージング後の触媒性能の評価は、市販の電子制御方式のエンジン（4気筒1800cc）を使用し、各触媒を充填したマルチコンバーターを、エンジンの排気系に連結して行った。触媒の三元性能は触媒入口ガス温度400℃、空間速度90, 000h⁻¹の条件で評価した。この際、外部発振器より1Hzサイン波型シグナルをエンジンのコントロールユニットに導入して、空燃比（A/F）を±1.0A/F、1Hzで振動させながら平均空燃比を連続的に変化させ、この時の触媒入口および出口ガス組成を同時に分析して、平均空燃比が、A/Fが15.1から13.1までのCO、HCお

*50

15

よびNOxの浄化率を求めた。

【0085】上記のようにして求めたCO、HCおよびNOxの浄化率対入口空燃比をグラフにプロットして、三元特性曲線を作成し、COおよびNOxの浄化率曲線の交点（クロスオーバーポイントと呼ぶ）の浄化率と、その交点のA/F値におけるHC浄化率、さらに、A/Fが13.8（エンジン排気ガスがリッチ）でのNOxの浄化率を表2に示した。

【0086】また、触媒の低温での浄化性能は、空燃比が±0.5A/F（1Hz）の条件で振動させながら、*10

16

* 平均空燃比を、A/Fを14.6に固定してエンジンを運転し、エンジン排気系の触媒コンバーターの前に熱交換器を取り付けて、触媒入口ガス温度を200℃～500℃まで連続的に変化させ、触媒入口および出口ガス組成を分析して、CO、HCおよびNOxの浄化率を求めることにより評価した。上記のようにして求めた、CO、HCおよびNOxの浄化率50%での温度（ライトオフ温度）を測定して表2に示した。

【0087】

【表2】

		クロスオーバーポイント での浄化率 (%)		A/Fが13.8 でのNOx浄化率 (%)	ライトオフ温度 (°C)		
		CO-NOx ¹⁾	HC		CO	HC	NOx
実施例 1		8.9	9.2	8.0	350	354	361
実施例 2		8.4	9.0	7.9	370	374	381
実施例 3		9.1	9.3	8.2	349	353	360
実施例 4		8.9	9.2	8.0	350	354	361
実施例 5		8.9	9.2	8.2	351	355	362
実施例 6		8.9	9.2	7.9	350	354	362
実施例 7		8.9	9.2	8.0	352	356	363
実施例 8		8.8	9.1	7.8	353	357	364
実施例 9		8.9	9.2	8.0	350	354	361
実施例 10		8.9	9.2	8.0	350	354	351
実施例 11		8.5	9.0	7.8	360	364	371
実施例 12		8.9	9.2	8.0	348	352	359
実施例 13		8.7	9.1	7.9	352	355	363
実施例 14		8.8	9.2	8.0	350	354	361
実施例 15		8.7	9.0	7.5	355	359	366
実施例 16		8.0	8.7	7.3	393	397	405
実施例 17		9.5	9.6	8.9	328	332	322
実施例 18		10.0	10.0	9.3	284	286	295
実施例 19		9.0	9.3	8.1	345	349	356
比較例 1		8.5	8.9	2.5	411	419	401
比較例 2		8.5	9.2	8.0	366	370	377
比較例 3		8.8	9.2	7.4	356	360	367
比較例 4		8.0	8.9	7.3	398	400	407
比較例 5		7.3	8.3	6.5	401	410	398
比較例 6		6.8	8.0	5.0	411	420	403

注1) CO-NOx; CO浄化率曲線とNOx浄化率曲線との交点での浄化率の値。

【0088】表1および表2の結果より、本発明に開示される触媒は、貴金属として、ロジウムを含まずパラジウムのみで、CO、HCおよびNOxの三成分を同時に除去できることがわかった。

※【0089】さらに表2の結果より、本発明に開示される触媒は、エンジン排気ガスがリッチ側でのNOxの浄化率（A/Fが13.8でのNOxの値）に優れ、さら

※50 に著しく低温で、CO、HCおよびNOxの三成分を同

時除去（ライトオフ温度の値）できることもわかった。

【0090】実施例21

以下の手順で、 CeO_2 の結晶子径、酸素消費量を測定した。

【0091】実施例21A

実施例1で用いたセリウム酸化化物にオキシ硝酸ジルコニル水溶液を $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ の比でそれぞれ100/4（試料NO. a）、100/10（試料NO. b）、100/30（試料NO. c）、100/50（試料NO. d）となるように混合し、乾燥後に500℃で焼成し、その後、空气中で、900℃で10時間焼成した。なお、これらは CeO_2 と ZrO_2 の合計は、20gである。

【0092】実施例21B

硝酸セリウム水溶液とオキシ硝酸ジルコニル水溶液を $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ の比で100/10（試料NO. e）となるように混合し、乾燥し、500℃で1時間焼成した。その後、空气中で、900℃で10時間焼成した。

【0093】実施例21C

実施例1で用いたセリウム酸化物20gを空气中で、900℃で10時間焼成した（比較試料f）。

【0094】結晶子径の測定

実施例21A、21Bおよび21Cで得られた試料のX線回折を測定し、セリウム酸化物の結晶子径を求めた。結果を表3に示した。この結晶子径の測定の目的は、触媒は、通常、高温耐久性が要求されるが、常温処理だけでは、高温耐久性の有無が評価し難いため、高温時でのセリウム酸化物とジルコニウム酸化物の複合物等が効果的であるか否かの評価のために行なうものである。その条件として、空气中で900℃、10時間の焼成を行なったものである。

【0095】酸素消費の測定

実施例21A、21Bおよび21Cで得られた試料を通常の流通系バルブ型反応装置に充填し、次いで、ヘリウムガスを通した後、500℃で水素で30分間還元処理した後、再度ヘリウムガスを15分間通過させ、次いで同雰囲気下で400℃まで降温した後、所定量の酸素のバルブを通過させ、その時の酸素の消費量を測定し、セリウム酸化物の1グラム当りの酸素消費量を求めた。この結果を表3に示した。

【0096】

【表3】

	CeO_2 結晶系 (α - CeO_2)	酸素消費量 ($\times 10^{-5} \text{ g/g O}_2$ / g CeO_2)
試料NO. a	210	6
試料NO. b	140	19
試料NO. c	135	20
試料NO. d	138	19
試料NO. e	137	19
試料NO. f	499	1

【0097】表3からわかるように、900℃酸素雰囲気において、セリウム酸化物は、ジルコニウム酸化物により安定化されていることがわかる。

【0098】実施例22

以下の手順で、触媒を調整し、完成触媒のCO、HCおよびNOxの浄化率を測定した。

【0099】触媒の調整

実施例1で得られた触媒を完成触媒（I）とした。

【0100】次いで、白金を1.67g含有するジエチルアンミン白金水溶液、ロジウムを0.33g含有する硝酸ロジウム水溶液を混合した溶液に実施例1で用いた活性アルミナ200gを含浸担持した粉体、および実施例1で用いたセリウム酸化物100gを加え、ボールミルで湿式粉砕後、上記の手順と同様にして完成触媒（I）を得た。

【0101】完成触媒の浄化率測定

上記の触媒調整で得られた完成触媒（I）および（II）を組み合わせて実施例に該当する触媒、すなわち、実施例の組み合わせ（1）である前段触媒（I）および後段触媒（II）および組み合わせ（2）である前段触媒（I）および後段触媒（I）並びに比較例の組み合わせ（3）である前段触媒（II）および後段触媒（II）の3種類の組み合わせについて、実施例20と同様の評価方法により、CO、HCおよびNOxの浄化率を求めた結果を表4に示した。

【0102】

【表4】

触媒の 組合せ	クロスオーバー ポイントでの 浄化率 (%)		A/Fが14.2 での浄化率 (%)			ライトオフ温度 (℃)		
	CO-NOx	HC	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
(1)	93	95	36	72	93	334	333	351
(2)	93	95	36	68	93	334	343	352
(3)	87	89	36	54	86	373	378	365

【0103】

【発明の効果】本発明による排気ガス浄化用触媒および排気ガス浄化システムは、ロジウムを使用することなく、かつ従来より極めて少量でCO、HCおよびNOxの三成分を同時に除去することができるものである。

【0104】アルカリ土類金属酸化物の添加効果は、パラジウムに直接作用し、その電荷状態を変化させることにより、反応性を高め、パラジウム触媒の問題点であるエンジン排気ガスがリッチな状態でもNOx浄化能を向*20

*上させることができるものである。

【0105】また、ケイ素酸化物の添加は、上記排気ガスがリッチ側でのNOx浄化能を著しくさせるものである。またセリウム酸化物およびジルコニウム酸化物を用いることにより、前記の効果はより向上するのみならず、ストイキオメリー近傍でのCO、HCおよびNOxの浄化能の向上が見られる。さらに、チタン酸化物を加えることにより、前記の効果は飛躍的に向上するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 大橋 知久

兵庫県姫路市網干区浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒触媒研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-200288

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

B01J 23/58
B01D 53/36

(21)Application number : 04-167136

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1992

(72)Inventor : SHIRAISHI EIICHI
BABA HIDEYUKI
TSUCHIYA KAZUO
OHATA TOMOHIISA

(30)Priority

Priority number : 40323472 Priority date : 13.09.1991 Priority country : JP

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND PURIFYING SYSTEM CONSTITUTED BY USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst for purifying exhaust gas which is capable of simultaneously removing three components of CO, HC and NOx at a small amount without using rhodium by carrying a catalytic active component consisting of titanium oxide, silicon oxide and the other oxide on a carrier having a monolithic structure.

CONSTITUTION: A catalyst for purifying exhaust gas described below is obtained by carrying a mixture of a catalytic active component consisting of 0.5-30g palladium, 0.1-50g alkaline earth metal oxide, 10-150g cerium oxide, 0.1-50g zirconium oxide, 1-150g titanium oxide and 0.05-50g silicon oxide for 1l of the catalyst and 10-300g activated alumina on a carrier having a monolithic structure. The catalyst for purifying exhaust gas is used for simultaneously removing carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxide from the exhaust gas of an internal combustion engine. Thereby both purification capacity of NOx in a state rich in the exhaust gas of the engine and purification capacity of CO, HC and NOx wherein the composition of gaseous fuel is close to a stoichiometric ratio are remarkably enhanced.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]To 1 l. of catalysts, the palladium 0.5-30g, the alkali earth metal oxides 0.1-50g, The cerium oxides 10-150g, the zirconium oxides 0.1-50g, A catalytic activity ingredient which consists of the titanium oxide 1-150g and the silicon oxides 0.05-50g, And a catalyst for exhaust gas purification for removing carbon monoxide, hydrocarbon, and nitrogen oxides from exhaust gas of an internal-combustion engine which supports a mixture which consists of the activated alumina 10-300g to a monolith structure carrier simultaneously.

[Claim 2]The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 in which, as for this cerium oxide and this zirconium oxide, at least a part exists as a composite or a solid solution.

[Claim 3]The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 whose ratios (oxide conversion weight ratio) of this cerium oxide to this zirconium oxide are 100:2-100:60.

[Claim 4]The catalyst for exhaust gas purification according to claim 2 in which the crystallite diameter is 250 Å or less after calcinating at least some composites or solid solutions of this cerium oxide and this zirconium oxide in the air at temperature of 900 °C for 10 hours.

[Claim 5]At least some composites or solid solutions of this cerium oxide and this zirconium oxide, The catalyst for exhaust gas purification according to claim 2 whose oxygen consumption in 400 °C after hydrogen reduction for 30 minutes is more than a this cerium oxide 1g per 5×10^{-5} mol (O_2 conversion) at 500 °C after calcinating in the air at temperature of 900 °C for 10 hours.

[Claim 6]As a catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON, the catalyst according to any one of claims 1 to 5, An exhaust gas cleaning system which arranges a catalyst which supports a mixture which consists of a catalytic activity ingredient and a refractory inorganic oxide which consist of (a) rhodium and platinum or (b) rhodium, platinum, and palladium as a catalyst by the side of exhaust-gas-flow appearance to a monolith structure carrier.

[Claim 7]As a catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON, (a) rhodium and platinum, or (b)

rhodium, An exhaust gas cleaning system which arranges the catalyst according to any one of claims 1 to 5 for a catalyst which supports a mixture which consists of a catalytic activity ingredient and a refractory inorganic oxide which consist of platinum and palladium to a monolith structure carrier as a catalyst by the side of exhaust-gas-flow appearance again.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the catalyst for exhaust gas purification, and an exhaust gas cleaning system. When it states in detail, this invention relates to the catalyst for exhaust gas purification and exhaust gas cleaning system from which the carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC), and nitrogen oxides (NO**) which are the detrimental constituents contained in the exhaust gas from internal-combustion engines, such as a car, are removed simultaneously.

[0002]

[Description of the Prior Art]Various things are proposed about the catalyst for exhaust gas purification which removes the detrimental constituent in the exhaust gas discharged from an internal-combustion engine.

[0003]generally having CO in that the palladium catalyst has high heat resistance or the oxidizing atmosphere (what is called Lean; -- air/fuel (A/F) -- the air side -- a large) of engine exhaust gas and the high decontamination capacity of HC was known conventionally. on the other hand, as a problem, when engine exhaust gas gas is reducing atmosphere (what is called rich; -- air/fuel (A/F) -- the fuel side -- a large), it is mentioned that NOx decontamination capacity is low. Therefore, it is used as a three way component catalyst which purifies CO, HC, and NOx for the use only by the side of Lean, for example, the rhodium which has use or high NOx decontamination capacity as what is called an oxidation catalyst, simultaneously combining the above-mentioned palladium.

[0004]However, since rhodium is very expensive, the amount of [in / used / a catalyst component] is wanted not to decrease or use it, but. Since it has the feature of having high NOx decontamination capacity, as an ingredient of the catalyst for exhaust gas purification which removes simultaneously carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC), and nitrogen oxides

(NO**), it is indispensable as an essential ingredient.

[0005]Then, various catalysts are indicated as following about using a palladium catalyst as a three way component catalyst which purifies CO, HC, and NOx simultaneously. For example, after supporting palladium on alumina, they are a catalyst (JP,3-169342,A) which supports titanium oxide further, and a catalyst (JP,3-169344,A) which supports palladium, a lanthanum oxide, and titanium oxide on alumina.

[0006]However, as for these catalysts, light-off performance and engine exhaust gas gas have practical various problems that the NOx purification performance by the side of rich is not enough etc.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention is to provide the new catalyst for exhaust gas purification and exhaust gas cleaning system.

[0008]Without using rhodium, other purposes of this invention demonstrate catalyst performance higher than the used conventional catalyst system, and there are in providing the catalyst for exhaust gas purification and exhaust gas cleaning system which can remove three ingredients, CO, HC, and NOx, from the former simultaneously in a small quantity extremely.

[0009]

[Means for Solving the Problem]In order that this invention persons may solve many above-mentioned purposes, as a result of inquiring wholeheartedly, palladium, By supporting a catalytic activity ingredient which consists of an alkali earth metal oxide, a cerium oxide, a zirconium oxide, titanium oxide, and a silicon oxide, and a mixture which consists of activated alumina to a monolith structure carrier, It not only has the catalyst performance equivalent to a three way component catalyst containing conventional rhodium, but, It not only can raise NOx purification performance by the side of [exhaust gas which is a problem of a catalyst of a palladium system] rich, but, A catalyst which can raise catalyst performance near the stoichiometry (a ratio of an air content which may burn fuel thoroughly, and its fuel quantity is said, and richness and Lean are specified for a value of A/F at this time as a center) is found out, and it came to complete this invention based on this knowledge.

[0010]Many purposes of this invention to 1 l. of catalysts Namely, the palladium 0.5-30g, The alkali earth metal oxides 0.1-50g, the cerium oxides 10-150g, A catalytic activity ingredient which consists of the zirconium oxides 0.1-50g, the titanium oxide 1-150g, and the silicon oxides 0.05-50g, And it is attained by catalyst for exhaust gas purification for removing carbon monoxide, hydrocarbon, and nitrogen oxides from exhaust gas of an internal-combustion engine which supports a mixture which consists of the activated alumina 10-300g to a monolith structure carrier simultaneously.

[0011]Many of other purposes of this invention receive 1 l. of catalysts as a catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON, The palladium 0.5-30g, the alkali earth metal oxides 0.1-50g, The

cerium oxides 10-150g, the zirconium oxides 0.1-50g, A catalyst which supports a mixture which consists of a catalytic activity ingredient and the activated alumina 10-300g which consist of the titanium oxide 1-150g and the silicon oxides 0.05-50g to a monolith structure carrier, It is attained by exhaust gas cleaning system which arranges a catalyst which supports a mixture which consists of a catalytic activity ingredient and a refractory inorganic oxide which consist of (a) rhodium and platinum or (b) rhodium, platinum, and palladium as a catalyst by the side of exhaust-gas-flow appearance to a monolith structure carrier.

[0012]Many of other purposes of this invention as a catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON (a) rhodium and platinum, or (b) rhodium, Again a catalyst which supports a mixture which consists of a catalytic activity ingredient and a refractory inorganic oxide which consist of platinum and palladium to a monolith structure carrier as a catalyst by the side of exhaust-gas-flow appearance, To 1 l. of catalysts, the palladium 0.5-30g, the alkali earth metal oxides 0.1-50g, The cerium oxides 10-150g, the zirconium oxides 0.1-50g, It is attained by exhaust gas cleaning system which arranges a catalyst which supports a mixture which consists of a catalytic activity ingredient and the activated alumina 10-300g which consist of the titanium oxide 1-150g and the silicon oxides 0.05-50g to a monolith structure carrier.

[0013]

[Function]Hereafter, this invention is explained in detail.

[0014]First, although the amount of the palladium used concerning this invention changes with service conditions of a catalyst, it is usually 0.5-25g preferably 0.5-30 g per l. of catalyst. When decontamination capacity is low when the quantity of palladium is less than 0.5g, and exceeding 30 g, the improvement in performance corresponding to an addition is not found.

[0015]Although the position with which palladium is supported changes with the amount used and service conditions, independently, it is straddled and supported and it becomes a zirconium oxide, a cerium oxide, titanium oxide, a silicon oxide, or activated alumina.

[0016]Next, although beryllium, magnesium, calcium, strontium, and barium are mentioned as alkaline-earth metals, at least one sort chosen from the group which consists especially of calcium, strontium, and barium is preferred. As a precursor of these alkaline-earth metals, any of an oxide, organic salt, and mineral salt may be sufficient, and it is not limited in particular. For example, there may be barium acetate, barium oxalate, a barium nitrate, barium sulfate, barium hydroxide, barium carbonate, etc., and they may be any of solution, gelatinous material, a suspended state thing, and a solid about the state.

[0017]0.1-50 g per l. of catalyst of the amount of the alkali earth metal oxide used concerning this invention is 0.5-40g preferably. When decontamination capacity is low when the quantity of an alkali earth metal oxide is less than 0.1g, and exceeding 50 g, the improvement in performance corresponding to an addition is not found.

[0018]Since an alkali earth metal oxide may be supported by any of a cerium oxide, zirconium

oxides, those composites or a solid solution, titanium oxide, a silicon oxide, or activated alumina, a preparing method in particular is not limited.

[0019]the relation between an alkali earth metal oxide and palladium is those weight ratios (an alkali earth metal oxide/palladium) -- 1:100-150:1 -- it is 1:100-100:1 preferably. If the quantity of an alkali earth metal oxide becomes less than 1:100, the performance of 3 yuan will worsen, if a NO_x purification rate is inferior and the quantity of an alkali earth metal oxide increases more than 150:1 especially, the addition effect over NO_x will improve, but. A support ratio and a holding amount are restricted by the relation between the holding amount of other oxides etc., and the intensity of a catalyst.

[0020]Next, although not limited especially as a cerium oxide, while it has been an oxide, it can use as a cerium oxide by calcinating water-soluble various salts etc.

[0021]As for especially the amount of the cerium oxide used concerning this invention, 20-140g are preferred 10-150 g per l. of catalyst, when it is less than 10g, decontamination capacity is low, and when exceeding 150 g, a big effect is not seen even if it adds more.

[0022]As a source of a cerium oxide used for this invention, if it may exist as a cerium dioxide (CeO₂) in a catalyst, a starting material in particular will not be limited. For example, it is usable in commercial CeO₂, cerium carbonate, hydroxylation cerium, etc. Activated alumina may be made to carry out impregnating support of the solution, for example, cerium nitrate solution, of ceric salt.

[0023]As an insoluble in water nature cerium compound, cerium oxide, hydroxylation cerium, cerium carbonate, etc. are mentioned. This insoluble in water nature cerium compound is used by the shape of impalpable powder.

[0024]Especially as a zirconium oxide, although not limited, while it has been an oxide, it can use as a zirconium oxide by calcinating water-soluble various salts etc.

[0025]When especially the amount of the zirconium oxide used concerning this invention has few effects when 1-50g are preferred 0.1-50 g per l. of catalyst and it is less than 0.1g, and it exceeds 50 g, purification performance falls.

[0026]It has [the cerium oxide which the monolith structure carrier concerning this invention comes to support, and a zirconium oxide] preferred things that one of them exists as a composite or a solid solution at least. Still more preferably, the ratios (oxide conversion weight ratio) of this cerium oxide to a zirconium oxide are 100:2-100:60, and are 100:4-100:40 preferably. When this ratio of a cerium oxide increases more than 100:2, or when zirconium oxides increase in number more than 100:60, it becomes the tendency for catalyst performance to become low.

[0027]Although the composite of a cerium oxide and a zirconium oxide or the preparing method of a solid solution is shown below, if at least one copy of these oxides comes to exist as a composite or a solid solution, it will not be limited in particular, but it is preferred that it is

within the limits of the above-mentioned ratio.

[0028](1) The solution of the existing soluble ceric salt and zirconium salt is mixed in water, The method of drying and calcinating, a method of carrying out solid phase reaction of (2) cerium oxides and the zirconium oxide, (3) How to dip a cerium oxide in the solution of zirconium salt, and dry and calcinate, (4) At least one sort of titanium oxide, a silicon oxide, or activated alumina is impregnated in the solution of ceric salt and zirconium salt, After covering titanium oxide, a silicon oxide, activated alumina, etc. to the method of drying and calcinating, or (5) monolith structure carrier, the method of impregnating and calcinating [dry and] the solution of ceric salt and zirconium salt, etc. are mentioned, but. It can also change variously in process of catalyst preparation suitably in addition to the above.

[0029]As for the cerium oxide used by this invention, it is preferred in the air that that crystallite diameter is 250 Å or less after 900 °C and calcination of 10 hours, and the cerium oxide of this range has thermal stability, and raises the endurance of a catalyst. When a crystallite diameter exceeds 250 Å, thermal stability is inferior and it is not desirable. A cerium oxide and a zirconium oxide measurement of this crystallite diameter depending on the case after at least one copy's preparing the granular material which is a composite or a solid solution after catalyst preparation, It measured and asked by calculation after 900 °C and calcination of 10 hours in the air with the half breadth of the X diffraction chart obtained by the X-ray diffraction method.

[0030]The cerium oxide and zirconium oxide whose at least one copy is a composite or a solid solution, It is preferred in the air that the oxygen consumption in 400 °C after the hydrogen reduction for 30 minutes is more than per [cerium oxide 1g] and a 5×10^{-5} mol (O_2 conversion) at 500 °C after 900 °C and calcination of 10 hours. The endurance of a catalyst is low when oxygen consumption is less than per [cerium oxide 1g] and a 5×10^{-5} mol (O_2 conversion).

[0031]Measurement of oxygen consumption was performed using the usual flow system pulse form reaction apparatus. In the air, after 900 °C and calcination of 10 hours, at least one copy is filled up with the granular material of the specified quantity, and ranks the cerium oxide and zirconium oxide which are a composite or a solid solution second to this reaction apparatus, After letting inactive gas pass and returning for 30 minutes from hydrogen at 500 °C, inactive gas was passed again, the temperature was lowered to 400 °C, the pulse of oxygen was passed, the amount of consumption of oxygen at that time was measured, and the oxygen consumption of per cerium oxide 1g was calculated.

[0032]Next, especially as titanium oxide concerning this invention, it is not limited and can use as titanium oxide by calcinating insoluble in water nature with an oxide, or a water-soluble salt.

[0033]What formed two element systems and plural systems with titanium oxide, silicon, a

zirconium, cerium and the Al Cal earth metal oxide, and at least one sort of oxides chosen from aluminum can be used.

[0034]When especially the amount of the titanium oxide used concerning this invention having few effects when it is less than 1g, and exceeding 150 g, even if 5-100g are preferred 1-150 g per l. of catalyst, and it uses it more, the effect of balancing it is not seen.

[0035]How to mix (1) titanium oxide itself with other catalytic activity ingredients as a method of using this titanium oxide, for example, (2) How to use the aqueous liquid of titanium and carry out impregnating support on activated alumina, On the other hand, to a cerium oxide and a zirconium oxide, (3) Or the method of using the aqueous liquid of titanium for both sides or its composite, and carrying out impregnating support, (4) It can mix with the aqueous liquid of titanium, and the aqueous liquid of the Al Cal earth metal oxide, dry calcination can be carried out, and the method of using as a mixture or a multiple oxide, etc. can be used.

[0036]Next, although not limited especially as a silicon oxide concerning this invention, what will be alike, for example if oxide sol or various water soluble salt are calcinated, and serves as a silicon oxide more can be used. As these directions for use, to a cerium oxide, a zirconium oxide, titanium oxide, or activated alumina, independently, it can straddle and the above-mentioned aqueous solution etc. can be supported.

[0037]Especially the amount of the silicon oxide used concerning this invention becomes what has the few improvement in activity corresponding to an addition, when 0.05-50 g per l. of catalyst of the addition effects are not acquired when 0.1-30g are preferred and is less than 0.05g, and exceeding 50 g.

[0038]the specific surface area of activated alumina concerning this invention -- $10\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ -- it is $50\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$ preferably. $10\text{-}300$ g per l. of catalyst of the amount used is $50\text{-}250\text{g}$ preferably. That is, purification performance is low in it being less than 10g, and if 300 g is exceeded on the other hand, the back pressure of a catalyst rises and it is not desirable. Here, as for activated alumina, the crystal form says infinite form alumina, such as chi, rho, kappa, gamma, delta, eta, and theta.

[0039]Next, as a method of preparing the catalyst concerning this invention, For example, the catalytic activity ingredient and activated alumina which carried out (1) above are put in block, and it is considered as aqueous slurry using a ball mill etc., How to cover to a monolith structure carrier, dry after that, calcinate as occasion demands, and make it into a completion catalyst, (2) The ceric salt which has solubility in water after covering activated alumina to a monolith structure carrier beforehand, This monolith structure carrier is immersed in the solution of zirconium salt, and it dries and calcinates, Subsequently, although there are the method of making aqueous slurry the activated alumina which supported the multiple oxide and each ingredient of a method and (3) above which support the remaining catalytic activity ingredients with the same procedure with a ball mill etc., covering to a monolith structure

carrier, drying after that, calcinating as occasion demands, and making it into a completion catalyst, etc., These methods are suitably changed by the facilities of work sequence, and are used.

[0040]50-400 g of the amount of the sum total used of the catalytic activity ingredient to 1 l. of catalysts is 100-350g preferably. When it is less than 50g, purification performance is low, and when the quantity over 400 g is covered to the monolith structure carrier which is this support, the back pressure rises and it is not desirable.

[0041]As a monolith structure carrier used for this invention, What is necessary is to be called a ceramic honeycomb carrier and especially Usually, cordierite, [just] Mullite, alpha-alumina, zirconia, a titania, titanium phosphate, aluminum titanate, A honeycomb carrier made from petalite, spodumene, aluminosilicate, a magnesium silicate, etc. is preferred, and especially the thing of the quality of cordierite is especially preferred as an object for internal-combustion engines. In addition, what was made into the integral-construction carrier using the heat-resistant metal of **** oxidation-resistance nature, such as stainless steel or a Fe-Cr-aluminum alloy, is used. These monolith structure carrier is manufactured by the extrusion molding method, the method of rolling and hardening a sheet-shaped element, etc. The forms of the gas passing port (the shape of a cell type) may be hexagon, quadrangle, triangle, or corrugation type any. If cell densities (the number of cells / unit sectional area) are 150-600 cell / square inch, it will be usable enough and they will give a good result.

[0042]After desiccation, preferably, the monolith structure carrier which covered the mixture which consists of said catalytic activity ingredient and activated alumina is 300-700 °C in temperature, is calcinated preferably for 0.2 to 3 hours, and acquires 200-800 °C of completion catalysts for 0.1 to 5 hours.

[0043]Thus, the catalyst acquired is inserted in a converter and used for purification of the exhaust gas from internal-combustion engines, such as a car.

[0044]Use the catalyst by this invention as a catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON, and, on the other hand, (a) rhodium and platinum, or (b) rhodium, The catalyst (henceforth a "precious metal catalyst") which supports the mixture which consists of the catalytic activity ingredient and refractory inorganic oxide which consist of platinum and palladium to the carrier which has monolith structure may be arranged to the exhaust-gas-flow appearance side, and it may be made an exhaust gas cleaning system.

[0045]The catalyst which supports the mixture which consists of the catalytic activity ingredient and refractory inorganic oxide which consist of (a) rhodium and platinum or (b) rhodium, platinum, and palladium conversely to the carrier which has monolith structure to the exhaust-gas-flow ON side. And the catalyst by said this invention may be arranged to the exhaust-gas-flow appearance side, and it may be made an exhaust gas cleaning system.

[0046]As the precious metals used by the precious metal catalyst in the above-mentioned

exhaust gas cleaning system, it is (a) rhodium and platinum or (b) rhodium, platinum, and palladium, and 0.1-10 g per l. of catalyst of these amount used is 0.3-5g preferably. When it is less than 0.1g, decontamination capacity is low, and when exceeding 10 g, there are few effects of balancing an addition.

[0047]As a refractory inorganic oxide used by a precious metal catalyst, additives, such as activated alumina, silica, a titania, a cerium oxide, a zirconium oxide, an alkaline metal, alkaline-earth metals, a rare earth metal, iron, cobalt, and nickel, can be added with the gestalt of metal, a metallic oxide, etc. They are activated alumina, a cerium oxide, and a zirconium oxide preferably among these additives.

[0048]10-350 g per l. of catalyst of quantity of the refractory inorganic oxide used is 20-250g preferably.

[0049]As an integral-construction carrier used for the catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON, and the catalyst by the side of exhaust-gas-flow appearance, Usually, as long as it is an integral-construction carrier used for the catalyst for exhaust gas purification, which thing may be used, for example, they are used by integral-construction carriers, such as a honeycomb type and a corrugated type, and the construction material, Metal integral-construction carriers, such as a product made from ceramics which may be which thing as long as it has refractoriness, for example, has refractoriness, such as cordierite, and ferrite series stainless steel, are used.

[0050]the volume ratio of the catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON, and the catalyst by the side of exhaust-gas-flow appearance -- 100:1-1:100 -- it is 50:1 - 1:50 preferably. When it is less than 100:1, and when exceeding 1:100, the improved efficiency by combination is not shown.

[0051]The catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON and the catalyst by the side of exhaust-gas-flow appearance can be installed in the same catalytic converter, and the shape of an exhaust pipe, the shape of a catalyst, etc. can separate respectively suitably, and they can also be neglected.

[0052]Unless the catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON and the catalyst by the side of exhaust-gas-flow appearance have trouble in the rise etc. of the back pressure of the place which the number of does not need to be one respectively and the shape of an exhaust pipe and a catalyst install, and exhaust gas, it can also be used respectively, being able to divide the catalyst by the side of exhaust-gas-flow ON, and the catalyst by the side of exhaust-gas-flow appearance into two or more catalysts.

[0053]

[Example]Although an example explains concretely below, unless it is contrary to the meaning of this invention, it is not limited to these examples.

[0054]To the cerium oxide (CeO_2 and specific surface area $149\text{m}^2/\text{g}$) of example 1 marketing,

mix so that it may become 10/1 (the sum total of CeO_2 and ZrO_2 is 100g) by the ratio of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, and oxy zirconium nitrate solution After desiccation, It calcinated at 500 °C for 1 hour, and a 100-g granular material (CeO_2 and ZrO_2) was obtained.

[0055]The above-mentioned granular material and 100 g of titanium oxide (specific surface area $50\text{m}^2/\text{g}$), Activated alumina (gamma-aluminum 2O_3 and the mean particle diameter of 45 micrometers) the silica contained 4g by specific surface area $155\text{m}^2/\text{g}$ 96g and silica conversion -- sol -- solution, the palladium nitrate solution which 4g of palladium contains, and the barium acetate 16.7g were added, wet milling was carried out with the ball mill, and the water-soluble slurry was prepared. It dried and calcinated and the completion catalyst was acquired, after immersing and taking out the monolith carrier made from cordierite (outer diameter [of 33 mm] x76 mm in length) which has cross-section area 400 cells per square of 1 inch to this slurry and blowing away the superfluous slurry in a cell by compressed air.

[0056]In example 2 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except 20 g and activated alumina having changed the quantity of titanium oxide and activated alumina into 176 g, as for titanium oxide.

[0057]In example 3 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except 180 g and activated alumina having changed the quantity of titanium oxide and activated alumina into 16 g, as for titanium oxide.

[0058]In example 4 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed titanium oxide (specific surface area $50\text{m}^2/\text{g}$) into titanium oxide (specific surface area $10\text{m}^2/\text{g}$).

[0059]In example 5 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except 60 g and activated alumina having changed the quantity of silica and activated alumina into 36 g, as for silica.

[0060]In example 6 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except 0.4 g and activated alumina having changed the quantity of silica and activated alumina into 99.6 g, as for silica.

[0061]In example 7 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the barium acetate 16.7g into 133.6 g.

[0062]In example 8 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the barium acetate 16.7g into 0.83 g.

[0063]In example 9 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the barium acetate 16.7g into the calcium acetate 28.2g.

[0064]In example 10 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the barium acetate 16.7g into the strontium acetate 19.8g.

[0065]In example 11 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the ratio of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ into 10/1 (the sum total of CeO_2 and ZrO_2 is 30g).

[0066]In example 12 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the ratio of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ into 10/1 (the sum total of CeO_2 and ZrO_2 is 160g).

[0067]In example 13 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the ratio of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ into 10/3 (the sum total of CeO_2 and ZrO_2 is 100g).

[0068]In example 14 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the ratio of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ into 25/1 (the sum total of CeO_2 and ZrO_2 is 100g).

[0069]In example 15 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the barium acetate 16.7g into the magnesium acetate 35.3g.

[0070]In example 16 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except changing the palladium nitrate solution which 4g of palladium contains into the palladium nitrate solution which 2g of palladium contains.

[0071]In example 17 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except changing the palladium nitrate solution which 4g of palladium contains into the palladium nitrate solution which 16g of palladium contains.

[0072]In example 18 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except changing the palladium nitrate solution which 4g of palladium contains into the palladium nitrate solution which 40g of palladium contains.

[0073]In example 19 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having changed the ratio of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ into 10/1 (the sum total of CeO_2 and ZrO_2 is 260g).

[0074]In comparative example 1 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having removed barium acetate.

[0075]In comparative example 2 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having removed titanium oxide.

[0076]In comparative example 3 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having removed silica.

[0077]In comparative example 4 Example 1, the completion catalyst was acquired like Example 1 except having removed oxy zirconium nitrate.

[0078]The activated alumina 200g which used the mixed solution of the palladium nitrate solution containing 2.25g of comparative example 5 palladium and the nitric acid rhodium solution containing 0.22g of rhodium in Example 1 is impregnated, The completion catalyst was acquired for the granular material produced by drying and calcinating, and the cerium oxide 100g used in Example 1 like Example 1 after wet milling with the ball mill.

[0079]The granular material which carried out impregnating support of the activated alumina 200g used for the solution which mixed the dinitrodiamine platinum solution containing 2.25g of

comparative example 6 platinum, and the nitric acid rhodium solution containing 0.22g of rhodium in Example 1, and the cerium oxide 100g which used in Example 1 with a ball mill After wet milling, The completion catalyst was acquired like Example 1.

[0080] Thus, the holding amount of each catalyst component per l. of the catalyst of the example and comparative example which were acquired was shown in Table 1.

[0081]

[Table 1]

	貴金属 ¹⁾	アルカリ土類 金属酸化物 ¹⁾	チタン ¹⁾ 酸化物	シリカ ¹⁾	CeO ₂ /ZrO ₂ ²⁾	CeO ₂ と ¹⁾ ZrO ₂ 合計
実施例 1	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 2	Pd: 2.0	BaO: 5.0	10	2	10/1	50
実施例 3	Pd: 2.0	BaO: 5.0	90	2	10/1	50
実施例 4	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 5	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	30	10/1	50
実施例 6	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	0.2	10/1	50
実施例 7	Pd: 2.0	BaO: 40.0	50	2	10/1	50
実施例 8	Pd: 2.0	BaO: 0.25	50	2	10/1	50
実施例 9	Pd: 2.0	CaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 10	Pd: 2.0	SrO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 11	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 12	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	15
実施例 13	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/3	80
実施例 14	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	25/1	50
実施例 15	Pd: 2.0	MgO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 16	Pd: 1.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 17	Pd: 8.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 18	Pd: 20.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	50
実施例 19	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/1	130
比較例 1	Pd: 2.0	—	50	2	10/1	50
比較例 2	Pd: 2.0	BaO: 5.0	—	2	10/1	50
比較例 3	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	—	10/1	50
比較例 4	Pd: 2.0	BaO: 5.0	50	2	10/—	50
比較例 5	Pt: 1.125	—	—	—	10/—	50
	Rh: 0.11	—	—	—	—	—
比較例 6	Pt: 1.125	—	—	—	10/—	50
	Rh: 0.11	—	—	—	—	—

注1) g/リットル、触媒1リットル当たりの担持量

注2) 酸化物の重量比

[0082]The catalytic activity after an engine durable run of the catalyst to Example 20, next Examples 1-19 and the catalyst to the comparative examples 1-5 was investigated.

[0083]The engine (8 cylinders 4400 cc) of the commercial electronic control method was used, the multi-converters filled up with each catalyst were formed successively to the engine exhaust system, and the torture test was done. The engine aged the catalyst for steady

operation 60 seconds for 50 hours on the conditions from which it will operate by the mode operation of slowdown 6 seconds (fuel is cut at the time of a slowdown and a catalyst is exposed to the severe conditions of high-temperature-oxidation atmosphere.), and catalyst inlet gas temperature will be 900 °C at the time of steady operation.

[0084]The engine (1800 cc of 4-cylinders) of the commercial electronic control method was used, and evaluation of the catalyst performance after aging was performed by forming successively the multi-converters filled up with each catalyst to an engine exhaust system. The conditions of the catalyst inlet gas temperature of 400 °C and space-velocity $90,000\text{hr}^{-1}$ estimated the 3 way performance of the catalyst. Under the present circumstances, a 1-Hz sine wave type signal is introduced into an engine control unit from an external oscillator, The average air-fuel ratio was changed continuously, vibrating an air-fuel ratio (A/F) at 1.0 A/F and 1 Hz, the catalyst inlet at this time and the outlet gas presentation were analyzed simultaneously, and, in the average air-fuel ratio, A/F searched for the purifying rate of COs from 15.1 to 13.1, HC, and NOx.

[0085]The purifying rate versus entrance air-fuel ratio of CO, HC, and NOx for which it asked as mentioned above is plotted in a graph, HC purifying rate [in %] the characteristic curve of 3 way is created and / the purifying rate, and A/F value of an intersection of the purifying rate node (it is called a crossover point) of CO and NOx] -- A/F showed the decontamination capacity of NOx of 13.8 (engine exhaust gas is rich) in Table 2 further.

[0086]While an air-fuel ratio makes it vibrate on condition of 1.0 A/F (1 Hz), the purification performance in the low temperature of a catalyst, Fix A/F to 14.6 for an average air-fuel ratio, operate an engine, and a heat exchanger is attached in front of the catalytic converter of engine exhaust systems, Catalyst inlet gas temperature was continuously changed to 200 °C - 500 °C, the catalyst inlet and the outlet gas presentation were analyzed, and it evaluated by searching for the purifying rate of CO, HC, and NOx. The temperature (light-off temperature) in 50% of the purifying rate of CO and HC which were calculated as mentioned above, and NOx was measured, and it was shown in Table 2.

[0087]

[Table 2]

	クロスオーバーポイント での浄化率 (%)		A/F#13.8 でのNOx浄化率 (%)	ライトオフ温度 (℃)		
	CO-NOx ¹⁾	HC		CO	HC	NOx
実施例 1	8.9	9.2	8.0	350	354	361
実施例 2	8.4	9.0	7.9	370	374	381
実施例 3	9.1	9.3	8.2	349	353	360
実施例 4	8.9	9.2	8.0	350	354	361
実施例 5	8.9	9.2	8.2	351	355	362
実施例 6	8.9	9.2	7.9	350	354	362
実施例 7	8.9	9.2	8.0	352	356	363
実施例 8	8.8	9.1	7.8	353	357	364
実施例 9	8.9	9.2	8.0	350	354	361
実施例 10	8.9	9.2	8.0	350	354	351
実施例 11	8.5	9.0	7.8	360	364	371
実施例 12	8.9	9.2	8.0	348	352	359
実施例 13	8.7	9.1	7.9	352	355	363
実施例 14	8.8	9.2	8.0	350	354	361
実施例 15	8.7	9.0	7.5	355	359	366
実施例 16	8.0	8.7	7.3	393	397	405
実施例 17	9.5	9.6	8.9	328	332	322
実施例 18	10.0	10.0	9.3	284	286	295
実施例 19	9.0	9.3	8.1	345	349	356
比較例 1	8.5	8.9	2.5	411	419	401
比較例 2	8.5	9.2	8.0	366	370	377
比較例 3	8.8	9.2	7.4	356	360	367
比較例 4	8.0	8.9	7.3	398	400	407
比較例 5	7.3	8.3	6.5	401	410	398
比較例 6	6.8	8.0	5.0	411	420	403

注 1) CO-NO_x ; CO浄化率曲線とNO_x浄化率曲線との交点
での浄化率の値。

[0088]The result of Table 1 and 2 showed that the catalyst indicated by this invention was only palladium, excluding rhodium as the precious metals, and could remove three ingredients, CO, HC, and NO_x, simultaneously.

[0089]Furthermore, from the result of Table 2, engine exhaust gas gas is excellent in the purifying rate (A/F is a value of NO_x of 13.8) of NO_x by the side of rich, and is low temperature still more remarkably, and the catalyst indicated by this invention also understood that the simultaneous removal (value of light-off temperature) of the three ingredients, CO, HC, and

NO_x, could be carried out.

[0090]The crystallite diameter of CeO₂ and oxygen consumption were measured in a 21 or less-example procedure.

[0091]Oxy zirconium nitrate solution by the ratio of CeO₂/ZrO₂ to the cerium oxide used in example 21A example 1, respectively 100/4 (sample NO.a), It mixes so that it may be set to 100/10 (sample NO.b), 100/30 (sample NO.c), and 100/50 (sample NO.d), and it calcinates at 500 °C after desiccation.

Then, it calcinated at 900 °C in the air for 10 hours.

The sum total of CeO₂ and ZrO₂ of these is 20g.

[0092]Example 21B cerium nitrate solution and oxy zirconium nitrate solution were mixed so that it might become 100/10 (sample NO.e) by the ratio of CeO₂/ZrO₂, and it dried, and calcinated at 500 °C for 1 hour. Then, it calcinated at 900 °C in the air for 10 hours.

[0093]The cerium oxide 20g used in example 21C example 1 was calcinated at 900 °C in the air for 10 hours (comparison sample f).

[0094]The X diffraction of the sample obtained in measurement examples 21A, 21B, and 21C of the crystallite diameter was measured, and it asked for the crystallite diameter of the cerium oxide. The result was shown in Table 3. Only by ordinary temperature processing, although high temperature durability is required, since it is hard to evaluate high temperature durability existence, the purpose of measurement of this crystallite diameter usually performs a catalyst for evaluation of whether the cerium oxide in the time of an elevated temperature, the composite of a zirconium oxide, etc. are effective. As the condition, 900 °C and calcination of 10 hours are performed in the air.

[0095]Fill up the usual flow system pulse form reaction apparatus with the sample obtained in measurement examples 21A, 21B, and 21C of oxygen consumption, and it ranks second, After letting gaseous helium pass and carrying out reduction processing for 30 minutes from hydrogen at 500 °C, After passing gaseous helium for 15 minutes again and lowering the temperature to 400 °C under the atmosphere subsequently, the pulse of oxygen of the specified quantity was passed, the amount of consumption of oxygen at that time was measured, and the oxygen consumption per g of a cerium oxide was calculated. This result was shown in Table 3.

[0096]

[Table 3]

	C e O ₂ 結晶系 (オングストロム-A)	酸素消費量 ($\times 10^{-5}$ g O ₂ / g C e O ₂)
試料 No. a	2 1 0	6
試料 No. b	1 4 0	1 9
試料 No. c	1 3 5	2 0
試料 No. d	1 3 8	1 9
試料 No. e	1 3 7	1 9
試料 No. f	4 9 9	1

[0097]As Table 3 shows, in 900 °C oxygen environment, it turns out that the cerium oxide is stabilized with the zirconium oxide.

[0098]In a 22 or less-example procedure, the catalyst was prepared and the purifying rate of CO of a completion catalyst, HC, and NOx was measured.

[0099]The catalyst acquired in preparation examples 1 of the catalyst was made into completion catalyst (I).

[0100]Subsequently, the granular material which carried out impregnating support of the activated alumina 200g used for the solution which mixed the dinitrodiamine platinum solution containing 1.67g of platinum, and the nitric acid rhodium solution containing 0.33g of rhodium in Example 1, And the cerium oxide 100g used in Example 1 was added, and completion catalyst (II) was obtained like the above-mentioned procedure after wet milling with the ball mill.

[0101]The catalyst which corresponds to an example combining completion catalyst (I) and (II) which were obtained by catalyst preparation of the purifying rate measurement above of a completion catalyst, that is, About three kinds of combination of preceding paragraph catalyst (II) and latter-part catalyst (II) which is the combination (3) of preceding paragraph catalyst (I) which is the combination (1) of an example, latter-part catalyst (II), preceding paragraph catalyst (II) which is (2) in combination, latter-part catalyst (I), and a comparative example. With the same valuation method as Example 20, the result of having searched for the purifying rate of CO, HC, and NOx was shown in Table 4.

[0102]

[Table 4]

触媒の 組合せ	クロスオーバー ポイントでの 浄化率 (%)		A/Fが14.2 での浄化率 (%)			ライトオフ温度 (°C)		
	CO-NOx	HC	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx
(1)	93	95	36	72	93	334	333	351
(2)	93	95	36	68	93	334	343	352
(3)	87	89	36	54	86	373	378	365

[0103]

[Effect of the Invention] The catalyst for exhaust gas purification and exhaust gas cleaning system by this invention can remove three ingredients, CO, HC, and NOx, from the former simultaneously in a small quantity extremely, without using rhodium.

[0104] By carrying out a direct action to palladium and changing the charge state, the addition effect of an alkali earth metal oxide can improve reactivity, and can raise NOx decontamination capacity also in the state with rich engine exhaust gas which is a problem of a palladium catalyst.

[0105] In addition of a silicon oxide, the above-mentioned exhaust gas makes remarkable NOx decontamination capacity by the side of rich. The aforementioned effect not only improves more, but by using a cerium oxide and a zirconium oxide, improvement in the decontamination capacity of CO near the stoichiometry, HC, and NOx is found. The aforementioned effect improves by leaps and bounds by adding titanium oxide.

[Translation done.]